

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059477

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 2/18

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-249582

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 20.08.2001

(72)Inventor : UJIE YASU HARU

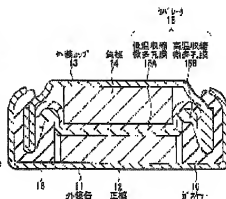
SHIBUYA MASHIO

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery capable of simply enhancing safety.

SOLUTION: A disc-shaped positive electrode 12 housed in an outer can 11 and a disc-shaped negative electrode 14 housed in an outer cup 13 are stacked through a separator 15. The separator 15 is formed by laminating a low temperature shrinkable microporous film 15A and a high temperature shrinkable microporous film 15B having heat absorption starting temperature higher than that of the low temperature shrinkable microporous film 15A, and the low temperature shrinkable microporous film 15A and the high temperature shrinkable microporous film 15B can independently be shrunk in the drawing direction of the film. Even if the low temperature shrinkable microporous film 15A is shrunk or broken, short circuit caused by the contact of the positive electrode 12 with the negative electrode 14 can be prevented with the high temperature shrinkable microporous film 15B, and flow of ions can be shut off. Therefore, safety can be enhanced.



(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59477

(P2003-59477A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チャート [*] (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 2 1
			P 5 H 0 2 9
2/18		2/18	Z
10/40		10/40	B
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-249582 (P2001-249582)

(22) 出願日 平成13年8月20日 (2001.8.20)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川5丁目7番36号

(72) 発明者 氏名 廣崎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 渋谷 真志生

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100098795

弁理士 藤島 祥一郎

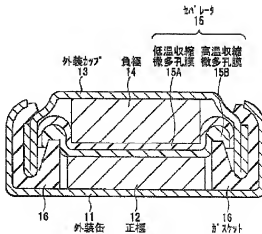
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(67) 【要約】

【課題】 簡便に安全性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 外装缶11内に収容された円板状の正極12と外装カップ13内に収容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されている。セパレータ15は、低温収縮微多孔膜15Aと、この低温収縮微多孔膜15Bよりも高い吸熱開始温度を有する高温収縮微多孔膜15Bとが積層された構造を有している。低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bは、膜の延在方向においてそれぞれ独立に収縮することが可能とされている。これにより、低温収縮微多孔膜15Aが収縮あるいは破膜しても、高温収縮微多孔膜15Bにより正極12と負極14とが接触して短絡することを防止することができると共に、イオンの流れを遮断することができる。よって、安全性をより向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とが対向配置され、それらの間に電解質およびセパレータを備えた電池であって、前記セパレータは、低溫収縮微多孔膜と、この低溫収縮微多孔膜よりも高い吸熱開始温度を有する高温収縮微多孔膜とをそれぞれ枚以上有し、前記低溫収縮微多孔膜と前記高温収縮微多孔膜とがそれぞれ独立に収縮可能に積層されていることを特徴とする電池。

【請求項2】 前記低溫収縮微多孔膜は、吸熱開始温度が105℃以上135℃以下の範囲内であるポリニレンよりなることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記高温収縮微多孔膜は、吸熱開始温度が155℃以上160℃以下の範囲内であるポリプロピレンよりなることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】 前記低溫収縮微多孔膜および前記高温収縮微多孔膜はそれぞれ平均孔径が0.1μm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 前記低溫収縮微多孔膜および前記高温収縮微多孔膜はそれぞれ、空孔率が30%以上60%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記正極は、リチウム複合酸化物を含有し、前記負極は、リチウムを吸蔵および脱蔵することが可能な負極材料を含有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記電解質は、高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極および負極が対向配置され、それらの間に電解質およびセパレータを備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ビデオカメラ、ポータブルA/V機器あるいはノート型パーソナルコンピュータなどに代表される小型電子機器が著実に大衆に受け入れられ、これらの機器に対する小型化、軽量化および高性能化への要求も非常に強くなっている。それに伴い、電子機器用電池に対する要求も多様化してきており、中でも高容量化、高エネルギー密度化および軽量化に対する要求が非常に強くなっている。ところが、従来の鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池などの水溶液電池では、この要求を満たすことができない。

【0003】そこで、この要求を満たす電池として、4V級の電池電圧を可能にしたリチウムイオン二次電池が開発され、商品化されている。このリチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池などの水溶液電池と反応形式が本質的に異なり、層状化合物に対するリチウムのインターカレーション反応またはインターカレーション反応を利用すると共に、電解質である電解液に有機溶媒を用いている。

【0004】また、軽量化に加えて薄型化に対する要求も高まっている。ところが、電解液を用いたリチウムイオン二次電池では、漏液を完全に防止するために電池外装材に金属缶が採用されているので、薄型化は困難である。そこで、電解液を高分子材料に含ませて固体化（ゲル化）することにより外装材にアルミミネートを用いることを可能にしたリチウムイオンポリマー二次電池が開発され、商品化されている。

【0005】このようなリチウムイオン二次電池に代表される高容量および高エネルギー密度を有する電池では、外部で短絡させた場合あるいは過充させた場合には、非常に大きな電流が電極に流れ、電極が有する抵抗によりジュール熱が発生する。そこで、セパレータに、正極と負極とが接触して短絡することを防止するという本来の役割に加えて、一定以上の温度に達した際に、微孔の熱閉塞機能を利用して電解質中のイオンの流れを遮断することにより、電池の温度上昇を防止する役割を果たしている。その一例として、ポリエチレン製微多孔膜を用いたセパレータがある。このセパレータでは、セパレータ付近が約120℃〜140℃に達すると表面部分の微多孔から閉塞する。

【0006】しかし、熱閉塞は微多孔の空体積を埋めることを意味するので、セパレータ表面の微多孔が閉塞したのち、更に電池温度が上昇して、内部の微多孔も閉塞すると、電池内部で正極と負極とが接触してしまい、期待した効果とは逆に内部短絡による電池の温度上昇を助長させてしまう。

【0007】そこで、現在では、ポリエチレン製微多孔膜とポリプロピレン製微多孔膜とを積層したのち、それぞれの微多孔膜を接着あるいは熱融着してセパレータの無孔状態を維持できる温度範囲を広くしたセパレータが商品化されている。具体的には、ポリエチレン製微多孔膜の間にポリプロピレン製微多孔膜を挟んだものであるポリエチレン膜、ポリプロピレン膜およびポリエチレン膜をこの順で積層したセパレータがある（特開平7-304110号公報参照）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば特開平7-304110号公報に記載されているセパレータでは、熱融着により界面接合を防止できないので、165℃以上の高温部においてポリエチレン製微多孔膜が収縮あるいは破損した場合にセパレータ全体が収縮あるいは変形して、正極と負極との短絡を防止できないこともあった。よって、安全性を確保するため、安全弁、電流遮断機構あるいは熱感抵抗素子などの複雑な安全機構を設ける必要があった。セパレータ材料などを検討することにより安全性をより向上させることができれば、これらの安全機構を簡素化することができ、より容易に安全性を確保することが可能となる。すなわち、構造の簡素化、製造工程の簡素化およびコストダウンを図ることが

できる。

【0009】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、簡便に安全性を向上させることができる電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による電池は、正極と負極とが対向配置され、それらの間に電解質およびセパレータを備えたものであって、セパレータは、低圧収縮微多孔膜と、この低圧収縮微多孔膜よりも高い吸熱開始温度を有する高圧収縮微多孔膜とをそれぞれ1枚以上有し、低圧収縮微多孔膜と高圧収縮微多孔膜とがそれぞれ独立に収縮可能に積層されているものである。

【0011】本発明による電池では、低圧収縮微多孔膜と高圧収縮微多孔膜とがそれぞれ独立に収縮可能に積層されたセパレータを備えているので、例えば、低圧収縮微多孔膜が収縮あるいは破壊しても、高圧収縮微多孔膜により正極と負極との短絡が防止される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0013】図1は、本発明の実施の形態に係る二次電池の断面構造を要するものである。なお、この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものである。この二次電池は、外装缶11内に収容された円板状の正極12と外装カップ13内に収容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。外装缶11および外装カップ13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。

【0014】外装缶11は例えばステンレスを母材とし内側をアルミニウム（Al）でコーティングしたものに より構成されている。また、外装カップ13は例えばステンレスにより構成されている。外装缶11は正極12の集電体として機能し、外装カップ13は負極14の集電体として機能するようにになっている。

【0015】正極12は、例えば、正極材料と、必要に応じて、カーボブラックやグラファイトなどの導電剤と、ポリビニルデンフルオリドなどの結着剤とを含んで構成されている。正極材料としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか1種または2種以上が選択される。

【0016】金属酸化物としては、リチウム複合酸化物あるいはV: O₂ が挙げられる。特にリチウム複合酸化物には、電位が高いものが存在し、エネルギー密度を高くすることができるので好ましい。このリチウム複合酸化物としては例えば化学式Li_xMO₂で表されるものがある。式中、Mは1種類以上の遷移金属元素を表し、特にコバルト（Co）、ニッケル（Ni）およびマンガ（Mn）からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。xの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、

0.05 ≤ x ≤ 1.10である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、LiCoO₂、LiNiO₂、Li_{1-x}Ni_xCo_{1-y}O₂（yおよびzは電池の充放電状態によって異なり通常、0 < y < 1、0.7 < z < 1.02である）あるいはスピネル型構造を有するLiMn₂O₄などが挙げられる。

【0017】金属硫化物としては、TiS₂S₂あるいはMoS₂などが挙げられ、高分子材料としては、ポリアセチレンあるいはポリビニルアルコールなどが挙げられる。また、これらの正極材料の他にもNbS₂O₂などを用いることができる。

【0018】負極14は、例えば、リチウムを吸蔵および脱蔵することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、ポリビニルデンフルオリドなどの結着剤を含んでもよい。

【0019】リチウムを吸蔵および脱蔵することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。なお、合金には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

【0020】リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、ヒ素（As）、アルミニウム、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）およびコバルト（Co）が挙げられる。

【0021】これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式Ma_xMb_{1-x}、あるいは化学式Ma_xMc_{1-x}で表されるものが挙げられる。これらの化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれs > 0、t ≥ 0、u ≥ 0、p > 0、q > 0、r ≥ 0である。

【0022】負極材料としては、中でも4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。より高い容量を得ることができるからである。また、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素からなる第1の元素群

のうちの少なくとも1種と、第1の元素以外の金属元素および半金属元素並びに非金属元素からなる第2の元素群のうちの少なくとも1種とを含む合金あるいは化合物も好ましい。優れたナイクル特性を得ることができる。なお、これらは結晶質のもでもアモルファスのものでもよい。

【0023】このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 SiB_2 、 SiB_3 、 Mg_2Si 、 Mg_3Si 、 Sn_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_2Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 あるいは $ZnSi_2$ などの化学式 MiM_h (Mi はケイ素またはスズを表し、 Mh は1種以上の金属元素を表し、 $j \geq 0$ である)で表される合金あるいは化合物、または SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 Ge_3N_2O 、 SiO 、($0 < V \leq 2$)、 SnO 、($2 < W \leq 2$)、 $LiSiO$ あるいは $LiSiO_n$ などがある。

【0024】なお、他の合金あるいは化合物としては、例えば、 $LiAl$ 合金、 $LiAlMe$ 合金 (Me は2A族元素、3B族元素、4B族元素、遷移金属元素からなる群のうちの少なくとも1種を表す)、 $AlSb$ 合金あるいは $CuMgSb$ 合金などが挙げられる。

【0025】リチウムを炭素・離脱可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、 200°C 以下の比較的低い温度で得られる低結晶性炭素材料、あるいは結晶化しやすい原料を 3000°C 近くの高圧で処理した高結晶性炭素材料が挙げられ、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが、有機高分子化合物焼成体というものは、フラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化セテウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリビニルなどが挙げられる。

【0026】セパレータ15は、低圧収縮微多孔膜15Aと、この低圧収縮微多孔膜15Aよりも高い吸熱開始温度を有する高圧収縮微多孔膜15Bとが積層された構造を有している。これら低圧収縮微多孔膜15Aおよび高圧収縮微多孔膜15Bは、従来のものと異なり、接着剤による接着、熱融着あるいは熱圧着などによる接着がされておらず、膜の延在方向においてそれぞれ独立に収縮することが可能とされている。このような構造とするのは、低圧収縮微多孔膜15Aが収縮あるいは破壊しても、高圧収縮微多孔膜15Bにより正極12と負極14との接触を防止しつつイオンの流れを遮断することがで

きるからである。なお、低圧収縮微多孔膜15Aおよび高圧収縮微多孔膜15Bの吸熱開始温度は、本発明者の経験では、「吸熱開始温度+5 $^\circ\text{C}$ 」である。

【0027】これら低圧収縮微多孔膜15Aおよび高圧収縮微多孔膜15Bの熱閉塞温度は、安全性を向上させることを考慮すれば低いほどよいが、電池あるいは電池を搭載した電気機器の使用環境も考慮する必要がある。

【0028】低圧収縮微多孔膜15Aの吸熱開始温度は 105°C 以上 135°C 以下の範囲内であることが好ましい。すなわち、熱閉塞温度が 110°C 以上 140°C 以下の範囲内であることが好ましい。熱閉塞温度が 110°C 以上であれば、例えば、真夏の炎天下の車内のダッシュボード付近に放置され、 100°C 前後の高温度環境に曝されたとしても動作が保証され、 140°C 以下であれば、現在電池に要求されている最低限の安全性は確保できるからである。

【0029】このような低圧収縮微多孔膜15Aは、例えば、ポリエチレンにより構成することができる。このポリエチレンは、例えば、高圧法ポリエチレン (HPLDPE) あるいは直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) などの低密度ポリエチレン (LDPE)、および高密度ポリエチレン (HDPE) のうちの少なくとも1種を原料とすることにより得られる。例えば、吸熱開始温度が 105°C の低圧収縮微多孔膜15Aは、例えば、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry; DSC) により得られる吸熱ピークが 105°C 前後に存在する高圧法ポリエチレンをほぼ 100% 近く原料とすることにより得られる。また、 $105^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲内に吸熱開始温度を有する低圧収縮微多孔膜15Aは、例えば、高密度ポリエチレン、高圧法ポリエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレンを原料とし、これらの混合量を適宜調整することにより得られる。なお、高圧法ポリエチレンは直鎖分岐がより構造を有しており、例えば、示差走査熱量測定により得られる吸熱ピークが $103^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ に存在する。直鎖状低密度ポリエチレンは、エチレンと α -オレフィンとを共重合することにより短鎖分岐を導入したもので、例えば示差走査熱量測定により得られる吸熱ピークが $120^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ に存在する。 α -オレフィンとしては、プロペン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンあるいは1-ヘキセンなどを用いることができる。高密度ポリエチレンは分岐が少なく直鎖状の分子構造を有しており、例えば示差走査熱量測定により得られる吸熱ピークが $133^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ に存在する。

【0030】高圧収縮微多孔膜15Bの吸熱開始温度は、上述したように低圧収縮微多孔膜15Aよりも高くなっており、 160°C 以下とするのは、低圧収縮微多孔膜15Aを上述したような材料により構成した場合、低圧収縮微多孔膜15Aは 165°C 以上で収縮する

いは破壊する可能性があるので165℃以下で熱閉塞機能を作動させる必要があるからである。また、155℃以上とするのは、低温収縮微多孔膜15Aとの熱閉塞温度の差が大きいほど正極12と負極14との接触を防止しつつ、イオンの流れを遮断できる温度範囲を広くできるからである。このような高温収縮微多孔膜15Bは例えばポリプロピレンにより構成することができる。

【0031】なお、吸熱開始温度は、例えば、示差走査熱量測定により得られる。

【0032】低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bの孔径は、それぞれ平均孔径が0.1μm以下、更には0.05μm以下であることが好ましく、最大孔径が0.1μm以下、更には0.05μm以下であればより好ましい。確実に熱閉塞機能を作動させることができるからである。ちなみに、平均孔径は膜全体での平均値であり、最大孔径は膜全体のうちの最大値である。個別の孔径は各孔の平均径である。

【0033】低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bの空孔率はそれぞれ30%以上60%以下の範囲内であることが好ましい。30%未満であると、負荷特性および低湿特性を十分に確保できず、60%よりも大きいと、電極間の微小短絡が生じ、歩留まりが低下するからである。

【0034】なお、低温収縮微多孔膜15Aと高温収縮微多孔膜15Bとの積層数は、図1では、1層づつとしたがこれに限定されず、また互いに同一でなくてもよい。また、積層形態は、交互でもよく、交互でなくてもよい。

【0035】このセパレータ15には、液状の電解質が含まれている。この電解質は、例えば、溶媒と、電解質であるリチウム塩とを含んで構成されている。溶媒は、電解質を溶解し溶解させるものである。溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、炭酸プロピレンあるいは炭酸メチレンなどの環状炭酸エステル、炭酸ジメチルあるいは炭酸ジエチルなどの鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルあるいは酪酸メチルなどのカルボン酸エステル、およびγ-ブチロラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいはジメチルシキタンなどのエーテル類などが挙げられる。特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。

【0036】リチウム塩としては、例えば、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiAlCl₄、およびLiSiF₆が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0037】なお、液状の電解質に代えて、ゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、例えば、高分子化合物に液状の電解質、すなわち溶媒および電解質

を保持させたものである。高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、セルロース、アミイミド、イミドまたはこれらの誘導体を用いることができる。ゲル状の電解質は濃液を防止できるので好ましい。

【0038】このような構成を有する二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0039】まず、例えば、正極材料と電解質と接着剤とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより正極12を作製する。なお、正極材料、電解質および接着剤に加えて、ジメチルホルムアミドあるいはN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤を添加して混合することにより正極合剤を調製し、この正極合剤を乾燥させたのち圧縮成型するようにしても良い。

【0040】次に、例えば、負極材料と接着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤を圧縮成型してペレット形状とすることにより負極14を作製する。なお、負極材料および接着剤に加えて、ジメチルホルムアミドあるいはN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤を添加して混合することにより負極合剤を調製し、この負極合剤を乾燥させたのち圧縮成型するようにしても良い。

【0041】そののち、例えば、負極14、電解質が含まれたセパレータ15および正極12を積層して、外装カップ13と外装皿11との中に入れ、それらをスケット16を介してかしめる。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0042】この二次電池は次のように作用する。

【0043】この二次電池は、充電を行うと、例えば、正極12からリチウムイオンが離脱し、セパレータ15に含浸された電解質を介して正極12に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極14からリチウムイオンが離脱し、セパレータ15に含浸された電解質を介して正極12に吸蔵される。ここでは、低温収縮微多孔膜15Aと高温収縮微多孔膜15Bとが膜の延在方向においてそれぞれ独立に収縮可能に積層されたセパレータ15を備えているので、低温収縮微多孔膜15Aが収縮あるいは破壊しても、高温収縮微多孔膜15Bにより正極12と負極14との接触が防止されると共に、イオンの流れが遮断される。

【0044】このように本発明の形態によれば、低温収縮微多孔膜15Aと高温収縮微多孔膜15Bとが膜の延在方向においてそれぞれ独立に収縮可能に積層されたセパレータ15を備えるようにしたので、低温収縮微多孔膜15Aが収縮あるいは破壊しても、高温収縮微多孔膜15Bにより、正極12と負極14とが接触して短絡することを防止することができると共にイオンの流れを遮断することができる。よって、安全性を向上させることができる。

【0045】特に、低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bの平均孔径を $0.1\mu\text{m}$ 以下とすれば、確実に熱閉塞機能を作動させることができる。

【0046】また、低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bの空孔率を30%以上60%以下の範囲内とすれば、負荷特性および低阻特性を十分に確保できると共に、電極間の微小短絡を抑制し、歩留まりの低下を防止することができる。

【0047】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0048】実施例1として、図1に示したコイン型の電池を作製した。ここでは図1を参照し、同一の符号を用いて説明する。

【0049】まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸ニッケル (NiCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{NiCO}_3=0.5:1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 900°C で5時間焼成して、リチウム・ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) を得た。次いで、このリチウム・ニッケル複合酸化物90質量部を正極材料として、導電剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド4質量部と共に混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを厚み $20\mu\text{m}$ の集電体である帯状アルミニウム箔の両面にバーコートにて均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型した。そのうち、直径 15.2mm の円形に打ち抜いて正極12を作製した。

【0050】また、出発原料に石油ピッチを用い、これに酸基を含む官能基を10%~20%導入して酸基架橋を行い、不活性ガス気流中において 1000°C で焼成して、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化性炭素を得た。*

*得られた難黒鉛化性炭素についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は 0.376nm であり、真密度は $1.58\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、この難黒鉛化性炭素を粉砕して、平均粒径 $50\mu\text{m}$ の粉末状とし、この難黒鉛化性炭素粉末60質量部および平均粒径 $5\mu\text{m}$ のケイ素化合物 (Mg_2Si) 粉末35質量部を負極材料として、結着剤であるポリビニリデンフルオライド5質量部と共に混合して負極合剤を調製した。続いて、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。この負極合剤スラリーを厚み $10\mu\text{m}$ の集電体である帯状銅箔の両面にバーコートにて均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型した。そのうち、直径 15.5mm の円形に打ち抜いて負極14を作製した。

【0051】更に、吸熱開始温度が 135°C である高密度ポリエチレンと、吸熱開始温度が 105°C である高圧法ポリエチレンとを高密度ポリエチレン：高圧法ポリエチレン=9:1の質量比で溶融混合し、湿式法にて低温収縮微多孔膜15Aである吸熱開始温度が 131°C のポリエチレン製微多孔膜を作製した。その際、膜厚は $8\mu\text{m}$ 、空孔率は40%、平均孔径は $0.10\mu\text{m}$ となるように調整した。これら吸熱開始温度、膜厚、空孔率および平均孔径を表1に示す。次いで、高圧法収縮微多孔膜15Bである吸熱開始温度が 157°C のポリプロピレン製微多孔膜を作製した。その際、膜厚は $8\mu\text{m}$ 、空孔率は45%、平均孔径は $0.05\mu\text{m}$ となるように調整した。これら吸熱開始温度、膜厚、空孔率および平均孔径も表1に示す。そのうち、これらポリエチレン製微多孔膜およびポリプロピレン製微多孔膜をそれぞれ接着せずに1枚ずつ積層し、直径 16.0mm の円形に打ち抜いてセパレータ15とした。

【0052】

【表1】

	微多孔膜の材料	吸熱開始温度 (°C)	膜厚 (μm)	空孔率 (%)	平均孔径 (μm)	接着
実施例1	ポリエチレン	131	8	40	0.10	なし
	ポリプロピレン	157	8	45	0.05	
比較例1	ポリエチレン	130	16	42	0.07	—
比較例2	ポリエチレン	130	16	41	0.06	あり
	ポリプロピレン	157				

*比較例2にはポリエチレン製微多孔膜の間にポリプロピレン製微多孔膜を挟んだ3層構造のセパレータを用いた

【0053】正極12、負極14およびセパレータ15を作製したのち、正極12を外装缶11に載せ、セパレータ15および負極14を液状の電解質を滴下しながら

順次積層し、ガスケット16を介して外装カップ13をかきしめることにより図1に示したコイン型の二次電池を作製した。電解質には、炭酸プロピレン50体積%と炭

酸ジエチル50体積%とを混合した溶液にL i P F₆を1.0mol/dm³の濃度で溶解させたものを用いた。

【0054】得られた実施例1の二次電池について、過充電状態まで充電したのち、更に充電を続けながら段階的に加熱温度を上昇させる試験を行った。具体的には次に示すような試験方法とした。まず、1mAの定電流充電を電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、更に4.2Vの定電圧充電を電流値が1μAに減衰するまで行った。そののち、1mAの定電流放電を電池電圧が2.5Vに達するまで行った。その際、放電容量を求め、これを定格容量とした。次いで、室温にて、上限電圧を2.0Vに設定し、3Cの電流値で1時間過充電を行った。その結果、この過充電中に熱閉塞機能が作動し、抵抗が上限電圧に達して電流が切れ、電流値はほぼ0mAになった。表2にその結果を示す。なお、1Cは定格*

	常温	130℃	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃
実施例1	熱閉塞機能作動	○	○	○	○	○	○
比較例1	熱閉塞機能作動	○	○	○	○	1分後に着火	—
比較例2	熱閉塞機能作動	○	○	○	○	11分後に着火	—

【0056】実施例1に対する比較例1、2として、セパレータの構成を表1に示したように変えたことを除き、他は実施例1と同様に二次電池を作製した。すなわち、比較例1では、セパレータを、吸熱開始温度が130℃で、膜厚が16μm、空孔率が42%、平均孔径が0.07μmであるポリエチレン製微多孔膜の単層構造とした。比較例2では、吸熱開始温度が130℃であるポリエチレン製微多孔膜の間に吸熱開始温度が157℃であるポリプロピレン製微多孔膜を挟み熱蓄層により接着した3層構造とした。このセパレータの微多孔膜全体の膜厚は16μm、空孔率は41%、平均孔径は0.08μmであった。比較例1、2の二次電池について、実施例1と同様に過充電状態にしたのち、充電を続けながら段階的に加熱温度を上昇させる試験を行った。得られた結果を表2に示す。なお、比較例1、2共に、実施例1と同様に、常温過充電中で熱閉塞機能が作動し、電流値はほぼ0mAになった。

【0057】表2から分かるように、実施例1では、130℃～180℃の全ての加熱温度において着火しなかった。試験後の電池を解体し、セパレータ15を日本電子製走査型電子顕微鏡で観察したところ、高温収縮微多孔膜15Bであるポリプロピレン製微多孔膜は熱閉塞状態を維持しており、電極間の短絡も防止できていたことが確認された。

*容量を1時間で放電する電流値をいい、3Cはその3倍、すなわち定格容量を20分で放電する電流値をいう。次いで、同じく3Cの電流値で過充電を続けながら、電池を130℃に熱したホットプレート上に30分間放置した。更に、130℃で着火しなかったものについては、10℃高い温度、すなわち140℃に熱したホットプレート上で同様に過充電を行いながら30分間放置した。同様にして、150℃、160℃、170℃、180℃と段階的に加熱温度を上昇させ、それぞれの温度で30分間放置した。得られた結果を表2に示す。表2では、着火しなかった場合には○と記載し、着火した場合にはその温度にしてからの着火までに要した時間を記載した。

【0055】

【表2】

【0058】これに対して、比較例1では170℃にしてから1分後に着火し、比較例2では、170℃にしてから10分後に電流が流れ始め、それから1分後に着火した。これらの着火は、セパレータの熱収縮あるいは破壊による電極短絡により、大きな短絡電流が流れたことによるものと考えられる。なお、比較例2が比較例1よりも着火に要する時間が長かったのは、ポリエチレン製微多孔膜が熱収縮あるいは膨張といった比較例1と同様の状態になっても、ポリプロピレン製微多孔膜が存在するのでこのポリプロピレン製微多孔膜の熱閉塞機能が作動し、電流が流れない時間があつたためと考えられる。しかし、ポリエチレン製微多孔膜の熱収縮が造むとポリプロピレン製微多孔膜もその影響を受け、結局は比較例1と同様の結果になったものと考えられる。

【0059】すなわち、低温収縮微多孔膜15Aと高温収縮微多孔膜15Bとが膜の延在方向においてそれぞれ独立に収縮可能に構築されたセパレータ15を用いるようにすれば、内部短絡による着火を有効に防止することができ、異常使用時にも高い安全性を確保でき、安全機構を簡素化できることが分かった。

【0060】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、低温収縮微多

孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bを構成する材料について具体例を挙げて説明したが、それぞれ他の材料により構成するようにしてもよい。

【0061】また、上記実施の形態および実施例では、セパレータ15として低温収縮微多孔膜15Aおよび高温収縮微多孔膜15Bを積層する場合について説明したが、これらの微多孔膜に加えて、例えば、セラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜を積層してもよい。

【0062】更に、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と液状の電解質とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【0063】加えて、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は、円筒型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムなど外装部材を用いた他の形状を有する二次電池、または巻回構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、上記実施の形態および実施例では、二次電池について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【0064】更にまた、上記実施の形態および実施例では、電極反応にリチウムを用いる電池を説明したが、本発明はセパレータを備えた電池について広く適用することができる。例えば、電極反応に、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、また*

(S)

*はマグネシウム(Mg)あるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の電池によれば、低温収縮微多孔膜と高温収縮微多孔膜とがそれぞれ独立に収縮可能に積層されたセパレータを備えるようにしたので、低温収縮微多孔膜が収縮あるいは破壊しても、高温収縮微多孔膜により正極と負極とが接触して短絡することを防止することができると共に、イオンの流れを遮断することができる。よって、安全性をより向上させることができる。

【0066】特に、請求項4記載の電池によれば、低温収縮微多孔膜および高温収縮微多孔膜の平均孔径を0.1μm以下とするようにしたので、確実に熱閉塞機能を作動させることができる。

【0067】また、請求項5記載の電池によれば、低温収縮微多孔膜および高温収縮微多孔膜の空孔率を30%以上60%以下の範囲内とするようにしたので、負荷特性および低温特性を十分に確保できると共に、電極間の微小短絡を抑制し、歩留まりの低下を防止することができる。

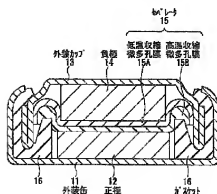
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…外装缶、12…正極、13…外装カップ、14…負極、15…セパレータ、15A…低温収縮微多孔膜、15B…高温収縮微多孔膜、16…ガスケット

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 EE04 HH02 HH06
5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AK16
AL02 AL03 AL06 AL07 AL12
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ03 BJ12 CJ07 DJ04 EJ12
HJ06 HJ09 HJ14